

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002179810 A**

(43) Date of publication of application: **26.06.02**

(51) Int. Cl

C08J 5/00
B29C 41/12
C08G 73/10
// D01F 6/74
B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21) Application number: **2000381951**

(22) Date of filing: **15.12.00**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **NISHIO REI**
HONDA SUSUMU
SADANOBU JIROU

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE FORM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a high-strength polyimide form, especially polyimide film or polyimide fiber, having been unavailable so far by conventional technologies.

SOLUTION: This method for producing a polyimide form comprises the steps of (1) forming a polyamic acid-containing solution to a desired form, (2)

contacting the resultant form with a condensation agent-containing solution to convert the polyamic acid to polyisoimide, (3) drying the form containing the polyisoimide, (4) introducing the thus dried form into a solvent to effect swelling the form, (5) orienting or drawing the thus swollen form, and (6) heating the thus oriented or drawn form to effect imidation of the polyisoimide.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179810

(P2002-179810A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 5/00	CFG	C 0 8 J 5/00	CFG 4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 2 0 5
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
// D 0 1 F 6/74		D 0 1 F 6/74	A 4 L 0 3 5
B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-381951(P2000-381951)

(22) 出願日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 西尾 玲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 本多 勲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド成形体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、従来の技術では得られなかった、高強度のポリイミド成形体、特にフィルム及び繊維の製造法を提供するものである。

【解決手段】 (1) ポリアミド酸を含む溶液を所望の形状に成形し、(2) 該成形体を縮合剤を含む溶液と接触させ該ポリイミド酸をポリイソイミドに転化し、

(3) 該ポリイソイミドを含む成形体を乾燥し、(4) 該乾燥した成形体を溶剤中に導入して膨潤させ、(5) 該膨潤した状態で延伸し、そして(6) 加熱して該ポリイソイミドをイミド化する、ポリイミド成形体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) ポリアミド酸を含む溶液を所望の形状に成形し、(2) 該成形体を縮合剤を含む溶液と接触させ該ポリイミド酸をポリイソイミドに転化し、

(3) 該ポリイソイミドを含む成形体を乾燥し、(4) 該乾燥した成形体を溶剤中に導入して膨潤させ、(5) 該膨潤した状態で延伸し、そして(6) 加熱して該ポリイソイミドをイミド化する、ポリイミド成形体の製造法。

【請求項 2】 ポリアミド酸がパラフェニレンジアミン及びピロメリット酸を主成分として形成されたものである請求項 1 記載のポリイミド成形体の製造法。

【請求項 3】 ポリアミド酸を含む溶液をフィルム状に成形し、ついで該成形体を縮合剤を含む溶液中に導入して該ポリイミド酸をポリイソイミドに転化する、請求項 1 または 2 記載のポリイミド成形体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリイミド成形体の製造法に関し、さらに詳しくは、ポリアミド酸を原料とした、新規なポリイミドからなるフィルム、繊維等の成形体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドはその優れた耐熱性や機械物性から幅広く工業的に利用されている。特に全芳香族ポリイミドは剛直な構造を持つことから特に高い耐熱性や機械物性を発揮することが期待される。しかしこのような剛直な全芳香族ポリイミドは不融不溶でありポリイミドの状態での成形加工が困難である。そこで前駆体の状態での成形がこころみられてきた。その主なものは、アミン成分と酸無水物の反応からなるポリアミド酸あるいはポリアミドエステル状態で繊維・フィルムに成型するものであるが、これらの方法でも配向によりポリイミドの物性を改良した例は限られたものしかない。

【0003】 高分子論文集 Vol. 65, No. 5, pp. 282-290 においてはポリパラフェニレンピロメリットイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を製膜後乾燥し、得られたポリアミド酸フィルムを溶剤中で一軸に延伸したのちイミド化する方法が報告されている。得られたフィルムの引張り弾性率は、延伸倍率とともに向上し 1.05 GPa に到達するが、引張り強度は 0.2 ~ 0.3 GPa といずれも低く実用に適するレベルにならない。

【0004】 またポリイミド前駆体として、ポリパラフェニレンピロメリットイミドの前駆体としてポリアミドエステルを用いた例がある。例えば Polymer P

reprints, Japan Vol. 41, No. 9 (1992) 3752-3754 においては長鎖（炭素数 10 ~ 18）のエステル基をポリマー鎖に導入した前駆体ポリアミドエステルを湿式紡糸したものを、延伸配向したのち加熱によりイミド化する方法が提案されている。しかしながら得られたポリイミド繊維の強度はたかだか 0.46 GPa であり延伸による強度の改善は限られたものである。

【0005】 その他のポリイミド前駆体として、イミドの構造異性体であるポリイソイミドを利用した報告がある。例えば Macromolecules 1992, 25, 4559-4568 が挙げられる。しかしながら現在のところ、このポリイソイミドの状態で延伸した例はなく、さらに熱処理することによって得られる強度の改善されたポリイミドフィルムは知られていない。

【0006】 この様に配向により剛直な全芳香族ポリイミドの強度を大きく改善する延伸技術は未完成であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の技術では得られなかった、高強度のポリイミド成形体、特にフィルム及び繊維の製造法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は次のとおりである。

1. (1) ポリアミド酸を含む溶液を所望の形状に成形し、(2) 該成形体を縮合剤を含む溶液と接触させ該ポリイミド酸をポリイソイミドに転化し、(3) 該ポリイソイミドを含む成形体を乾燥し、(4) 該乾燥した成形体を溶剤中に導入して膨潤させ、(5) 該膨潤した状態で延伸し、そして(6) 加熱して該ポリイソイミドをイミド化する、ポリイミド成形体の製造法。

2. ポリアミド酸がパラフェニレンジアミン及びピロメリット酸を主成分として形成されたものである上記 1 のポリイミド成形体の製造法。

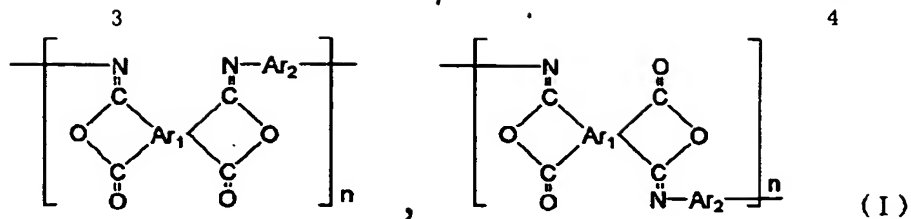
3. ポリアミド酸を含む溶液をフィルム状に成形し、ついで該成形体を縮合剤を含む溶液中に導入して該ポリイミド酸をポリイソイミドに転化する、上記 1, 2 のポリイミド成形体の製造法。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明におけるポリイソイミドとは下記式 (I)

【0010】

【化 1】



【0011】(式中、Ar₁は炭素数1～50の少なくとも4価の有機基を表し、該有機基は、単環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、及び芳香族基が直接又は架橋員より相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた少なくとも一種の4価の基を表す。また式中Ar₂は炭素数1～50の少なくとも2価の有機基を表し、該有機基は、単環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基及び芳香族基が直接又は架橋員より相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた少なくとも一種の2価の基を表す。)で示される繰り返し単位のポリイソイミド成分が全体の5%以上のものであり、好ましくは50%以上、さらに好ましくは80%以上である。かかるポリイソイミドは、上記式(I)中の2つの繰り返し単位のいずれかからなるものでもよく、両方を有していてもよい。

【0012】上記ポリイソイミドはその前駆体であるポリアミド酸を原料として用いて、フィルム状あるいは繊維状等所望の形状の成形体とし、該成形体を縮合剤によりポリイソイミド化させることにより得ることができる。

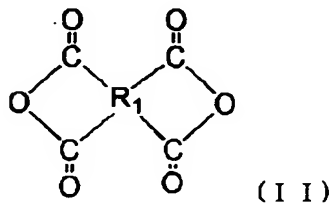
【0013】(イ) ポリアミド酸の製造

ポリイソイミドの前駆体であるポリアミド酸は、溶媒中で酸無水物とジアミンとを重合反応させることにより得られる。

【0014】かかる酸無水物としては下記式(II)

【0015】

【化2】



【0016】(式中R₁は炭素数1～50の少なくとも4価の有機基を表す)で示される構造を有するものである。

【0017】酸無水物の具体例としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,

3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 9, 10-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0018】本発明のポリアミド酸の重合に使用される

ジアミンとしては、下記式(111)

【0019】



【0020】(式中R₂は炭素数1~50の少なくとも2価の有機基を表す)で示されるものである。具体例として、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、

【化3】

(111)

ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0021】またポリアミド酸を重合する際の溶媒としては、ポリアミド酸を溶解し、縮合剤と反応しない溶媒であればよい。具体例としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチルウレア、1, 3-ジピロピルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、エチレングリコール、などの非プロトン性極性溶媒、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2, 3-ルチジン、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、3, 4-ルチジン、3, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、などの複素芳香族化合物。クレゾール類などが挙げられる。

【0022】なおこれらの溶媒は四塩化炭素、クロロホ

ルム、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有機ハロゲン化物、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、及びジオキサンのような他の溶媒と混合して使用することもできるがこれに限るものではない。

【0023】ここで、ポリアミド酸を得るためには前記の溶媒中、ジアミンの使用量が酸無水物のモル数に対する比として好ましくは0.90~1.10であり、より好ましくは0.95~1.05で反応させポリアミド酸とすることが好ましい。

【0024】このポリアミド酸においては、ポリマーの末端を封止することが好ましい。末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としては無水フタル酸及びその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びその置換体、無水コハク酸及びその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

【0025】(ロ) ポリイソイミドを含む成形体(フィルム、繊維)の製造法

上記のごとく得られたポリアミド酸を含む溶液は、所望の形状に成形され、ついで縮合剤と反応させることにより、イソイミド化された成形体となる。該成形体は溶媒を含んでおり、この溶媒を該成形体から乾燥することにより除去する。

【0026】ポリアミド酸を含む溶液を、縮合剤と反応させ溶媒を含んだポリイソイミドを含む成形体を製造する方法としては限定するものではないが、次の方法をあげることができる。

【0027】(i) ポリアミド酸を含む溶液中に縮合剤を投入しポリイソイミドに転化させたのち、フィルム・繊維に成型する。

【0028】(ii) ポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸をしたのち、ポリアミド酸を含む溶液中の溶媒を完全にもしくは部分的に除去してから縮合剤と反応させポリイソイミド化する。

【0029】(iii) ポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャストもしくはノズルからの紡糸し、縮合剤を含む溶液に直接導入することによって、ポリイソイミドに転化した成形体を得る。

【0030】上記のうち(i)は用いるポリイソイミドが溶剤可溶の場合にのみ用いることができる。(ii)および(iii)はポリイソイミドが溶剤に可溶・不要にかかわらずもちいることができることから、剛直性の高いポリイミドを製造するさいに、好ましい方法である。

【0031】この時用いる縮合剤としては、例えば、無水酢酸、無水安息香酸、トリフルオロ酢酸二無水物、のとき酸無水物；ホスゲン、塩化チオニル、塩化トシ

ル、塩化ニコチル等の塩化物；三塩化リン、亜リン酸トリフェニル、ジエチルリン酸シアニドの如きリン化合物；N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドの如きN, N'-2置換カルボジイミドといった縮合剤が挙げられ、より好ましくはN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドであるがこれに限るものではない。

【0032】またさらにイソイミド化の進行を容易にするために、例えば、トリメチルアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンといった三級脂肪族アミン；N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ビス(N, N-ジメチルアミノ)ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン、N, N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を反応促進剤として用いても良い。

【0033】縮合剤は、以下のような溶媒との溶液として用いることができる。溶液を構成する溶媒としては縮合剤を溶解し反応せず、かつ縮合剤溶液がポリイソイミドを実質的に溶解しない一般有機溶媒であればよい。特に好ましくは、縮合剤溶液がポリイソイミドを溶解しないが膨潤させるものを用いることで、ポリイソイミド形成に際し、縮合剤が十分に拡散し効果的に反応を促進させることができる。

【0034】このような溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジエチルアセトアミド、等のアミド系溶媒及びに芳香族・炭化水素・アルコール・ケトン・エステル・エーテル等の一般有機溶剤から選択することができる、特にN-メチル-2-ピロリドン、N, N', -ジメチルアセトアミドといった極性の高い溶媒がイミド化後に剛直性の高いポリイミドを与えるポリイソイミドを用いる場合に好ましく用いられる。

【0035】これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用しても良い。また得られるポリイソイミド成分は水分と反応しポリアミド酸に戻るの、溶液は脱水されていることが好ましい。

【0036】溶液中の縮合剤の濃度は特定するものではないが、反応を十分に進行させるためには、好ましくは1%以上である。

【0037】縮合剤とポリアミド酸を反応させる際の反応温度は、特に規定するものではないが、縮合剤溶液の凝固点以上溶剤の沸点以下の温度を用いることができる。

【0038】上記(i)のようにポリアミド酸を含む溶液に直接縮合剤を添加した場合、得られるポリイソイミドを再沈殿等の手法を用いて単離しても良い。この単離したポリイソイミドを溶媒に再溶解させ、フィルムとしてキャストもしくはノズルからの紡糸してもよい。この際の再沈殿溶媒は特に限定するものではないが、水分を

含まず縮合剤を溶解しなおかつポリイソイミドを溶解しない溶媒であれば良い。また再溶解させずに熔融状態でキャストもしくはノズルから紡糸しても良い。この際の温度は特に限定するものではないが、イミド化しない温度であることが好ましい。

【0039】また同様に上記(i)の手法において、ポリイソイミド形成後単離せずポリイソイミド溶液を直接フィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸してもよい。

【0040】上記(ii)のようにポリアミド酸を含む溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸して所望の形状に成形したのち、ポリアミド酸を含む溶液の溶媒を完全にもしくは部分的に除去してから縮合剤と反応させポリイソイミド化する場合の溶媒を除去する方法としては、減圧もしくは常圧における加熱による除去、またより低沸点溶媒に浸漬し、溶媒置換を行った後の減圧もしくは常圧における加熱による除去が挙げられるがこれに限られるものではない。

【0041】上記(iii)のようにポリアミド酸を含む溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルから紡糸して所望の形状に成形し、縮合剤を含む溶液に直接導入することによって、ポリイソイミド成形体を得る方法における所望の形状としたポリアミド酸溶液の縮合剤を含む溶液への導入方法としては、一般に知られている湿式ならびに乾湿式成形方法等のいかなる方法を用いても良い。この製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アプリケーションを用いたキャストイング、コーターを用いる方法などが例示されるがこれに限定されるものではない。また湿式紡糸、ドライジェット紡糸などの紡糸方法が例示されるがこれに限定されるものではない。また縮合剤の不活性化を防ぐためにもこれらの工程は低湿度雰囲気で行うことが好ましい。

【0042】前述の(i)、(ii)、(iii)により得られたポリイソイミドを含む成形体を乾燥し、ポリイソイミドからなるフィルム、繊維等の成形体を得る。この乾燥において、該ポリイソイミドを含む成形体は溶媒が除去される。本発明において、ポリアミド酸を含む溶液中もしくは縮合剤を含む溶液中における溶剤の除去方法としては一般に知られているどんな方法を用いてもよい。すなわち減圧留去、凍結乾燥等のような手段を用いても良い。ただしその後の延伸性を上げるため、低温で行うのがより好ましい。またより沸点の低い、揮発性の高い溶媒中に浸漬し、溶媒置換を行った後に乾燥しても良い。

【0043】このようにして脱溶媒された成形体中の残留溶媒としては特に規定するものではないが重量基準で0.05~200%、より好ましくは1~100%である。ポリイソイミドの加水分解を防ぐためにもこれらの作業は乾燥雰囲気で行うことが好ましい。

【0044】(ハ) 延伸

上記(ロ)の方法を用いて得た残留溶媒を含むポリイソイミド成形体は、ついで溶剤により膨潤させ、この状態で延伸することによりポリイソイミド成形体の延伸体を得る。以下その詳細について述べる。

【0045】ポリイソイミド成形体を膨潤するのに用いる溶剤としては、ポリイソイミドを実質的に溶解させずに、膨潤させる溶剤であれば特に限定するものではない。このような溶媒としては例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジエチルアセトアミド、等のアミド系溶媒及び芳香族、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルといった一般有機溶剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。さらにポリイソイミド化に用いた溶媒をそのまま用いることがより好ましい。また得られるポリイソイミド成分は水分と反応しポリアミド酸に戻るので、溶液は脱水されていることが好ましい。膨潤溶液中への浸漬時間としては、十分膨潤する時間であれば良い。

【0046】膨潤したポリイソイミド成形体の膨潤度はとくに限定するものではないが、好ましくは重量基準で10~3000%であり、より好ましくは100~2000%である。この際の膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さをW1、膨潤時の重さをW2とした場合

$$\text{膨潤度} = (W2 / W1 - 1) \times 100$$

として算出した。

【0047】延伸方法は、一般に知られているいかなる方法を用いても良い。二軸延伸においては同時及び逐次延伸のいずれを用いても良い。また延伸は溶剤中、空气中、不活性雰囲気中、また加熱した状態でも良い。延伸の際の温度としては溶剤が揮発しない程度であれば良い。

【0048】得られたポリイソイミドの延伸体は、延伸後貧溶媒で洗浄し溶媒置換しても良い。この際の貧溶媒としては、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルといった一般有機溶剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

【0049】(ニ) イミド化

前述の方法で製造したポリイソイミド延伸体を加熱による熱処理を行いイミド化する。この熱処理方法としては、例えば熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが例示できるがこれに限定されるものではない。これらの工法を用いて50~500℃の間で熱処理することでポリイミドを得る。この際段階的に温度をあげることでイミド化を進行させることが好ましい。イミド化を十分行うことにより、耐加水分解性の良いフィルムが得られる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲が限定されるものではない。

【0051】なおポリアミド酸の対数粘度は、NMP中ポリマー濃度0.5g/100mlで35℃で測定したものである。また膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さをW1、膨潤時の重さをW2とした場合

$$(W2 / W1 - 1) \times 100 = \text{膨潤度}$$

として算出した。また強度測定は25mm×5mmのサンプルを用い、引張り速度2mm/minで行いオリエンテックUCT-1Tによって測定を行ったものである。

【0052】【実施例1】

(ア) ポリアミド酸溶液の作成

温度計・攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下モレキュラーシーブスで脱水したN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）910mLをいれ、さらにパラフェニレンジアミン19.9gを加えた後に完全に溶解した後、氷浴下0℃まで冷却した。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸40.1gを添加し反応せしめた。室温下3時間反応させたのちアニリン0.011gを添加しさらに30分反応させた。反応終了後窒素雰囲気下で濾過したのち脱泡し、ポリアミド酸を含む溶液を得た。この溶液の対数粘度は4.12であり最終的なポリマー濃度は6wt%となった。

【0053】(イ) ポリイソイミドフィルムの製造

温度コントローラー、攪拌装置を備え付けた容器にN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（以下DCCと略す）濃度15wt%のNMP溶液を投入し、45℃に加熱し、DCC浴を作成した。また上記（ア）で作成し

たポリアミド酸を含む溶液を、ガラス基板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストした。これを前述のDCC浴に導入し10分反応固化させたのちガラス基板上から剥離し溶媒膨潤したポリイソイミドフィルムを得た（膨潤度1700%）。このポリイソイミドフィルムを枠中に固定した後、イソプロパノール中に浸漬し溶媒置換を行った後熱風乾燥し、ポリイソイミドフィルムを得た。この際の残留溶媒量は、30wt%であった。

【0054】(ウ) 延伸

前述のポリイソイミドフィルムをNMP中に室温下20分浸漬させた後、切り出しそのイソイミドフィルムの両端をチャックで固定した。この際のフィルムの膨潤度は848%であった。これを室温下、二軸方向各2倍5mm/secの速度で延伸した。

【0055】延伸後フィルムが延伸機に取り付けられた状態で二対の支持部材に固定した状態で延伸機からはずし、イソプロパノール中に室温下20分浸漬しイミド前駆体から溶剤などを抽出して再度凝固させた。

【0056】(エ) イミドの製造

上記（ウ）で製造したポリイソイミドを枠固定した後、乾燥空気下200℃で20分乾燥を行った後熱処理を行った。すなわち250℃で1分、300℃2分、350℃5分、450℃5分と段階的に温度を上げイミド化させ、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚みは9μm、引張り弾性率は縦16.87GPa、横13.25GPa、引張り強度は縦0.34GPa、横0.31GPa、伸度は縦3.2%、横4.1%であった。

【0057】

【発明の効果】本発明の方法を用いることで、延伸配向により力学特性の改善されたポリイミドフィルム及び繊維が製造できる。かかるポリイミド及び繊維はたとえば電子基板材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 79:08

C 0 8 L 79:08

(72)発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 4F071 AA60 AH19 BA02 BB02 BB08
BC01
4F205 AA40 AC05 AG01 GA07 GB02
GC02 GC07 GE24 GW06 GW21
GW31
4J043 PA02 PA19 QB31 RA64 SA06
SB01 TA22 TB01 UA121
UA122 VA021 VA082 VA102
XA19 XB09 YA06 YA28 YA29
ZA12 ZA31 ZB04 ZB11
4L035 BB11 MD04